

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-248623

(43)Date of publication of application : 26.09.1995

(51)Int.Cl.

G03F 7/028

B32B 15/08

B32B 27/00

G03F 7/027

G03F 7/033

H05K 3/06

H05K 3/42

(21)Application number : 06-040775

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 11.03.1994

(72)Inventor : MORI TORU

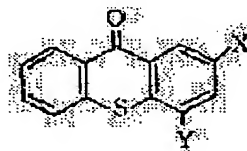
MIYAO MANABU

(54) PHOTO-CURING RESIN LAMINATED BODY AND MANUFACTURE OF PRINTED WIRING BOARD THEREWITH

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a photo-curing resin-laminated body capable of being advantageously utilized for manufacturing a high-density printed wiring board utilizing small-diameter through by giving a specified viscosity and thickness to a photo-curing resin layer, and containing a specific compound.

CONSTITUTION: A base and a photo-curing resin layer provided on one face of the base have the viscosity of $104-5 \times 10^5$ poise at 90°C , the thickness of $30-150\mu\text{m}$, and the ultraviolet ray transmission factor of $20-40\%$ against ultraviolet rays having the wavelength of 365nm , and this photo-curing resin-laminated body contains a compound expressed by formula I of $0.01-2\text{wt.}\%$ and a compound expressed by formula II of $0.1-10\text{wt.}\%$, where X, Y in the formula I indicate an alkyl group having the carbon number of 3 or below or a halogen, and each of R₁, R₂ in the formula II indicates an alkyl group having the carbon number of 3 or below, and R₃ indicates hydrogen or an alkyl group having the carbon number of 18 or below. This photo-curing resin-laminated body is useful as a resist film when a printed wiring board having small through holes with the diameter of 0.5mm or below and the land width of 0.1mm or below is manufactured in particular.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3366722

[Date of registration]

01.11.2002

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-248623

(43) 公開日 平成7年 (1995) 9月26日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/028				
B 3 2 B 15/08	J			
	27/00	B-8413-4F		
G 0 3 F 7/027	5 0 2			
7/033				

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-40775

(22) 出願日 平成6年 (1994) 3月11日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 森 徹

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 宮尾 学

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 光硬化性樹脂積層体及びそれを用いるプリント配線板の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 貫通孔を持つ金属被覆絶縁板に、光硬化性樹脂積層体をラミネートし、露光、現像、エッチングすることにより小径スルーホールを持つプリント配線板を製造する方法において、該光硬化性樹脂層が、(a) 90℃において $10^4 \sim 5 \times 10^5$ ポイズの粘度、(b) 30~150 μm の厚さ、および(c) 波長365 nmの紫外線に対して20%以上40%未満の紫外線透過率を有しており、該光硬化性樹脂積層体をラミネートする際に、貫通孔の内周縁から貫通孔内壁に沿って該内壁上に延びる光硬化性樹脂層の埋め込みの深さを、該深さの金属被覆絶縁板の各面の金属導体層の厚さに対し、0.3以上とすることを特徴とするプリント配線板を製造する方法、およびこれに用いる光硬化性樹脂積層体。

【効果】 本発明は、小径スルーホールを有する高密度プリント配線板の製造に有用である。

FP04-0358-
cowo-xx
04.11.02
SEARCH REPORT

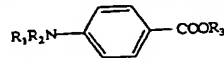
【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体及び該支持体の一方の面に設けられた光硬化性樹脂層が、

(a) 90℃において $10^4 \sim 5 \times 10^5$ ポイズの粘度、

(b) 30～150 μm の厚さ、及び

(c) 波長365nmの紫外線に対して20%以上40%未満の紫外線透過率を有し、式(1)に示される化合物を0.01～2重量%および式(2)に示される化合物を0.1～10重量%含有することを特徴とする光硬



【式中、R₁及びR₂は炭素数3以下のアルキル基、R₃は水素または炭素数1.8以下のアルキル基】

【請求項2】 貫通孔を持つ金属被覆絶縁板に、光硬化性樹脂積層体をラミネートし、露光、現像、エッチングすることにより小径スルーホールを持つプリント配線板を製造する方法において、該光硬化性樹脂層が、(a) 90℃において $10^4 \sim 5 \times 10^5$ ポイズの粘度、

(b) 30～150 μm の厚さ、および(c) 波長365nmの紫外線に対して20%以上40%未満の紫外線透過率を有しており、該光硬化性樹脂積層体をラミネートする際に、貫通孔の内周縁から貫通孔内壁に沿って該内壁上に延びる光硬化性樹脂層の埋め込みの深さを、該深さの金属被覆絶縁板の各面の金属導体層の厚さに対し、0.3以上とすることを特徴とするプリント配線板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は光硬化性樹脂積層体、及びそれを用いたプリント配線板の製造方法に関する。

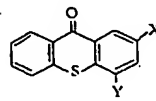
【0002】

【従来の技術】 従来、プリント配線板のスルーホールは、配線板内の複数の導体層の導通を取る機能と共に、配線板に実装する素子のピンを挿入し、はんだ付けにより素子を配線板に固定する機能を有していた。従ってスルーホールの直径は0.6mm以上であり、また配線板表面のスルーホールの周囲に形成される導体層（以下ランドと称する）の幅は0.5mm前後であった。

【0003】 スルーホールを有するプリント配線板の製造には、いくつかの方法が用いられているが、中でも最も工程が簡潔・低コストで、また比較的有害な薬品の使用が少ない方法はテンティング法と呼ばれる方法であり、実際に広く使用されている（特公昭46-3746）。テンティング法には支持体と光硬化性樹脂層からなる、いわゆるドライフィルムレジスト（以下DFRと略記する）が用いられている。テンティング法は、DFRの光硬化性樹脂面を、貫通孔を有する金属被覆絶縁板（以下基板と称する）の両面に積層して、基板の各貫通

化性樹脂積層体。

【化1】



式(1)

【式中、X及びYは水素、炭素数4以下のアルキル基またはハロゲン】

【化2】

式(2)

孔の両端開口部を光硬化性樹脂層でカバーし、次に必要により支持体を剥離し、配線パターンマスク等を通し露光を行う。露光後に支持体がある場合は必要に応じて支持体を剥離し、現像液により未露光部分の光硬化性樹脂層を溶解、もしくは分散除去し、基板上に硬化レジスト画像を形成させる。さらに硬化レジスト画像以外のところの基板上の金属導体層をエッチングすることによりスルーホールを有するプリント配線板を製造する方法である。

【0004】 ここで貫通孔を覆うように形成された硬化レジスト画像は、テンティング膜と呼ばれ、ランド表面に接着することにより保持され、エッチング液が貫通孔内に入り込むことを防いでいる。近年、コンピュータや電子機器のダウンサイジング化が進行し、プリント配線板もより高密度化されてきたため表面実装技術が普及してきた。表面実装技術の場合、スルーホールは素子のピンを挿入する機能が不要になり、従来よりも小さな直径の小径スルーホールが多用されている。同時にランドの小幅化も進んでいる。小径スルーホールは、直径が0.5mm以下であり、ランド幅は0.1mm以下、好ましくは0.05mm以下である。

【0005】 このようにランド幅の小さい小径スルーホールを有するプリント配線板を従来のテンティング法で製造しようとする、小径貫通孔内へのエッチング液のしみこみによる不良が多発し、実質的に製造が不可能である。従って、従来はテンティング法よりも工程が複雑・高コストである穴埋めインク法やめっき法を使わざるを得なかった。

【0006】 これに対して、本出願人は、DFRの光硬化性樹脂層を小径貫通孔内に一定深さまで埋め込ませ、かつ十分光硬化させることにより、ランド幅以上にマスクと貫通孔の位置がずれた場合でも、良好なテンティング膜が形成されるため、小径スルーホールを持つプリント配線板の製造が、従来のテンティングプロセスでも可能となる技術を開示した（特開平3-236956号）。これは「埋め込みテンティング法」として実用化され広まった。

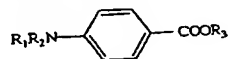
【0007】しかしながら、上記技術によると、光硬化性樹脂層が波長365nmの紫外線に対して40%以上95%以下の紫外線透過率を有しないと、「埋め込みテンティング法」用の光硬化性樹脂積層体として使えないという制約があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】小径スルーホールを持つプリント配線板製造において、「埋め込みテンティング法」用光硬化性樹脂層の紫外線透過率の範囲を広げ、40%未満の領域でも使用可能な光硬化性樹脂積層体を開発し、さらにレジストとしての性能向上を課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決すべく検討を重ねた結果、波長365nmの紫外線透過率が40%未満であっても、光硬化性樹脂層が特定の粘度、特定の厚みを有し、かつ特定の化合物を含有する場合は、マスクと基板の貫通孔との位置がずれた場合でも良好なテンティング膜を形成し、加えてレジストとしての感度および解像度も優れていることを見出した。



【0014】【式中、R₁及びR₂は炭素数3以下のアルキル基、R₃は水素または炭素数18以下のアルキル基】

本発明の光硬化性樹脂積層体は、特に直径が0.5mm以下、ランド幅が0.1mm以下の小型スルーホールを持つプリント配線板を製造する際のレジスト膜として有用である。

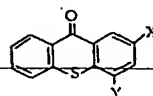
【0015】本発明の光硬化性樹脂積層体を小径貫通孔を有する基板の両面に加圧下または減圧下に積層し、基板の両側から露光した後、エッチングすることにより硬化レジスト層が得られる。本発明の光硬化性樹脂積層体は、式(1)および式(2)に示される化合物により、マスクのずれにより実質的にランドが形成されなかった部分においても貫通孔内へ埋め込まれ内壁に密着した硬化レジスト膜を形成するので、エッチング液の貫通孔内へのしみこみを防ぐという「埋め込みテンティング法」の特性を発揮する。加えて、レジスト感度、および解像度も従来品より優れている。したがって、本発明の光硬化性樹脂積層体を用いることにより、従来のテンティング法では歩留りの良い製造が難しかった小径スルーホールを有するプリント配線板が、高歩留りで製造可能となり、しかもレジスト感度が上がることにより露光時間の短縮ができ、かつより微細なパターンの回路形成が可能となる。

【0016】本発明の光硬化性樹脂積層体の光硬化性樹脂層は、90℃における粘度が10⁴～5×10⁵ポイズであることが必要であり、好ましくは5×10⁴～2

【0010】すなわち本発明は、支持体及び該支持体の一方の面に設けられた光硬化性樹脂層が、(a)90℃において10⁴～5×10⁵ポイズの粘度、(b)30～150μmの厚さ、及び(c)波長365nmの紫外線に対して20%以上40%未満の紫外線透過率を有し、式(1)に示される化合物を0.01～2重量%および式(2)に示される化合物を0.1～10重量%含有する光硬化性樹脂積層体に関する。

【0011】

【化3】



式(1)

【0012】【式中、X及びYは水素、炭素数4以下のアルキル基またはハロゲン】

【0013】

【化4】

式(2)

×10⁵ポイズである。粘度が高くなるに従い、光硬化性樹脂層の小径貫通孔内への埋め込み性が低下し、ラミネート条件を最適にしても、従来のテンティング法に対する優位性が小さくなり、上記上限を越えると実質的に優位な差が認められなくなる。一方粘度が低くなるに従い、光硬化性樹脂層は小径貫通孔の中へ埋め込まれやすくなる。しかしこの場合光硬化性樹脂積層体として、室温での保存時に光硬化性樹脂層の所定の均一な厚みを十分安定して保持することが困難になる。そして上記下限を下回ると、ロール状に巻かれた光硬化性樹脂積層体のロール端面に流れ出た樹脂の固まりが生じ、実質的にラミネーターにより基板に安定して積層することが不可能になる。

【0017】本発明の光硬化性樹脂積層体の光硬化性樹脂層の厚みは30～150μmであることが必要であり、好ましくは35～80μmである。厚みが30μmより薄いと、貫通孔開口部の光硬化性樹脂層のテンティング膜が現像時に膨潤したり破れを起こしやすくなり、また貫通孔内に埋め込まれる光硬化性樹脂層の深さが十分でなく信頼性が低下する。一方、厚みが150μmより厚いと、波長365nm紫外線の透過率(以下、365nm紫外線透過率と略記する)を20%以上に保つことが難しく、解像性も悪くなるため好ましくない。

【0018】本発明の光硬化性樹脂積層体の光硬化性樹脂層の365nm紫外線透過率は、20%以上40%未満であることが必要である。より好ましくは、25%以上39%未満であることが必要である。365nm紫外

5

線透過率が20%より低いと、ランドが無い部分において十分なテンティング膜強度が得られず、エッチング液のしみこみを生ずるようになる。一方、365nm紫外線透過率が40%以上であると、露光時間が長くなり生産性の点で不利となる。

【0019】365nm紫外線透過率は、光硬化性樹脂層の厚みおよび式(1)と式(2)に示される化合物の添加量により調整できる。光硬化性樹脂層の厚みが厚いと、365nm紫外線透過率は小さくなる。この場合は、式(1)および式(2)に示される化合物あるいは他の紫外線吸収成分の添加量を減らして、20%以上の透過率になるように調整する。逆に光硬化性樹脂層の厚みが薄いと365nm紫外線透過率は大きくなるので、この場合は式(1)および式(2)に示される化合物あるいは他の紫外線吸収成分の添加量を増やすことにより、40%未満の透過率に調整する。

【0020】本発明に用いる光硬化性樹脂層は、ビニル共重合体からなるバインダー(結合剤)、光重合性モノマー、光重合開始剤を主成分とするが、必要により染料、発色剤、可塑剤、ラジカル重合禁止剤等を含めることができる。ビニル共重合体からなるバインダーは、下記の2種類の単量体の中より各々1種またはそれ以上の単量体を用い、酸等量が100~600になるように共重合させることにより得られる。第1の単量体は分子中に炭素-炭素二重結合等の重合性不飽和基を1個有するカルボン酸である。例えば(メタ)アクリル酸、フマル酸、ケイ皮酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸半エステル等である。第2の単量体は分子中に炭素-炭素二重結合等の重合性不飽和基を有する非酸性単量体であり、光硬化性樹脂層の現像性、エッチング工程での耐性、硬化膜の可とう性等の種々の特性を保持するように選ばれる。例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル等の(メタ)アクリル酸アルキル類、(メタ)アクリル酸ベンジル、酢酸ビニル等のビニルアルコールのエステル類、スチレンまたは重合可能なスチレン誘導体およびアクリロニトリル等がある。

【0021】ビニル共重合体からなるバインダーの重量平均分子量は、2万~20万が好ましい。重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により標準ポリスチレンの検量線を用いて測定した値である。また、光硬化性樹脂層に含有されるバインダーの量は5~90重量%の範囲であり、好ましくは30~70重量%である。90℃の粘度が $10^4 \sim 5 \times 10^5$ ポイズの範囲である光硬化性樹脂層は、バインダーの分子量と重量部および共重合組成を選択することにより得ることができる。

【0022】光重合性モノマーについては、末端エチレ

6

ン性不飽和基を1個以上有する不飽和化合物が用いられる。その例として、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、フェノキシテトラエチレングリコールアクリレート、 β -ヒドロキシプロピル- β' -

(アクロイルオキシ)プロピルフタレート、1,4-テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、オクタプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グ

10 リセロール(メタ)アクリレート、2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパンジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールブ

ロパントリ(メタ)アクリレート、ポリオキシプロピルトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチルトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)ア

20 クリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジ

グリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリ

レート、ビス(ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート)ポリプロピレングリコール、4-ノルマルオクチ

ルフェノキシペンタプロピレングリコールアクリレート等がある。また、ヘキサメチレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナートなどの多価イソシアナート化合物と、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートな

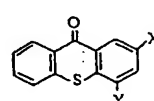
30 どのヒドロキシアクリレート化合物とのウレタン化反応物などの例をあげることができる。

【0023】光硬化性樹脂層中に含有される光重合性モノマーの量は5~80重量%の範囲であり、好ましくは20~55重量%である。先に挙げたバインダーと光重合性モノマーの種類とその相対比を適宜選択して、90℃の粘度を $10^4 \sim 5 \times 10^5$ ポイズに調整される。光硬化性樹脂層に含まれる開始剤としては、下記一般式

(1)および式(2)で示される化合物が用いられる。

【0024】

【化5】

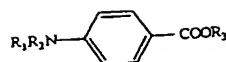


式(1)

【0025】[式中、X及びYは水素、炭素数4以下のアルキル基またはハロゲン]

【0026】

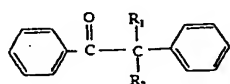
【化6】



式(2)

【0027】〔式中、R₁ 及びR₂ は炭素数3以下のアルキル基、R₃ は水素または炭素数18以下のアルキル基〕

式(1)で示される化合物の添加量は0.01~2重量%の範囲から選ばれる。さらに好ましい範囲は0.1~0.8重量%である。0.01重量%より少ないと、感度・解像度向上の効果は得られない。2重量%より多いと、波長365nmの紫外線透過率が20%より小さくなり、マスクと基板の貫通孔との位置がずれた場合に良好なテンティング膜を形成させることができなくなる。式(1)で示される化合物の具体例としては、チオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、2-フルオロチオキサントン、4-フルオロチオキサントン、2-クロロチオキサントン、4-クロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントンなどを挙げることができる。



式(3)

【0031】〔式中、R₁、R₂ はおのおの独立に水素、水酸基、アルキル基、アルコキシ基またはフェノキシ基を示すが、R₁、R₂ が同時に水酸基であることはない〕

添加量は0.1~10重量%が好ましい。さらに好ましくは1~5重量%である。具体例としては、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ベンジルジプロピルケタール、ベンジルジフェニルケタール、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインフェニルエーテルなど挙げることができる。

【0032】また、これらの開始剤に加えて、公知のあらゆる化合物を用いることができる。例えば、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン〔ミヒラーズケトン〕、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンなどの芳香族ケトン類、2-(*o*-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体等のビイミダゾール化合物、9-フェニルアクリジン等のアクリジン類、 α 、 α -ジメトキシ- α -モルホリノ-メチルチオフェニルアセトフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾイルホスホンオキシド、フェニルグリシン、さらに1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-*o*-ベンゾイルオキシム、2,3-ジオ

【0028】式(2)で示される化合物の添加量は0.1~10重量%の範囲から選ばれる。さらに好ましい範囲は0.5~6重量%である。式(2)で示される化合物の具体例としては、*p*-ジメチル安息香酸、*p*-ジエチル安息香酸及び*p*-ジイソプロピル安息香酸及びこれらと下記のアルコールのエステル化合物が使用することができる。アルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、*n*-アミルアルコール、イソアミルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール等を挙げることができる。

【0029】光硬化性樹脂層に含まれる他の開始剤としては、特に制限はないが、好ましい例としては下記一般式(3)で示される化合物を挙げることができる。

【0030】
〔化7〕

キソ-3-フェニルプロピオン酸エチル-2-(*o*-ベンゾイルカルボニル)-オキシム等のオキシムエステル類がある。

【0033】ただし、紫外線の吸収が大きい開始剤を用いる場合は、365nm紫外線透過率を20%以上40%未満の範囲に保つように添加する必要がある。光硬化性樹脂の熱安定性、保存安定性を向上させるために、光硬化性樹脂層にラジカル重合禁止剤を含有させることは好ましいことである。例えば、*p*-メトキシフェノール、ハイドロキノン、ピロガロール、ナフチルアミン、*tert*-ブチルカテコール、塩化第一銅、2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)等がある。

【0034】本発明の光硬化性樹脂層には染料、顔料等の着色物質を含有してもよい。例えばフクシン、フタロシアニングリーン、オーラミン塩基、カルコキシドグリーンS、パラマジエント、クリスタルバイオレット、メチルオレンジ、ナイルブルー2B、ピクトリアブルー、マラカイトグリーン、ベシックブルー20、ダイヤモンドグリーン等がある。

【0035】また、光照射により発色する発色系染料を

含有しても良い。発色系染料としては、ロイコ染料とハロゲン化合物の組み合わせが良く知られている。ロイコ染料としては、例えばトリス（4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル）メタン〔ロイコクリスタルバイオレット〕、トリス（4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル）メタン〔ロイコマラカイトグリーン〕等が挙げられる。一方ハロゲン化合物としては臭化アミル、臭化イソアミル、臭化イソブチレン、臭化エチレン、臭化ジブチルメチル、臭化ベンザル、臭化メチレン、トリブチルメチルフェニルスルホン、四臭化炭素、トリス（2, 3-ジブプロモプロピル）ホスフェート、トリクロロアセトアミド、ヨウ化アミル、ヨウ化イソブチル、1, 1, 1-トリクロロ-2, 2-ビス（p-クロロフェニル）エタン、ヘキサクロロエタン等がある。

【0036】さらに光硬化性樹脂層には、必要に応じて可塑剤等の添加剤を含有しても良い。例えばジエチルフタレート等のフタル酸エステル類が例示できる。光硬化性樹脂積層体の支持層としては、活性光を透過する透明なものが望ましい。例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、塩化ビニリデン共重合体フィルム、ポリメタクリル酸メチル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリアクリロニトリルフィルム、スチレン共重合体フィルム、ポリアミドフィルム、セルロース誘導体フィルム等が挙げられる。これらのフィルムは必要に応じ延伸されたものも使用可能である。

【0037】支持層と積層した光硬化性樹脂層の他、光硬化性樹脂層表面に必要な応じて保護層を積層しても良い。この保護層の重要な特性は光硬化性樹脂層との密着力について、支持層よりも保護層の方が充分小さく容易に剥離できることである。例えばポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等がある。また、特開昭59-202457号公報に示された剥離性の優れたフィルムを用いることもできる。

本発明は、さらに、貫通孔を持つ金属被覆絶縁板に、光硬化性樹脂積層体をラミネートし、露光、現像、エッチングすることにより小径スルーホールを持つプリント配線板を製造する方法において、該光硬化性樹脂層が、

(a) 90℃において $10^4 \sim 5 \times 10^5$ ポイズの粘度、(b) 30~150 μm の厚さ、および(c) 波長365 nmの紫外線に対して20%以上40%未満の紫外線透過率を有しており、該光硬化性樹脂積層体をラミネートする際に、貫通孔の内周縁から貫通孔内壁に沿って該内壁面上に延びる光硬化性樹脂層の埋め込みの深さを、該深さの金属被覆絶縁板の各面の金属導体層の厚さに対し、0.3以上とすることを特徴とするプリント配線板を製造する方法に関する。

【0038】本発明の光硬化性樹脂積層体を金属被覆絶縁板の両面に積層し、貫通孔内部に埋め込ませる工程に

において、貫通孔の内周縁から貫通孔内壁に沿って該内壁面上に延びる光硬化性樹脂層の埋め込みの深さが、該深さの金属被覆絶縁板の各面の金属導体層の厚さに対し0.3以上とは、図1において、貫通孔内周縁から内壁に延びる光硬化性樹脂層の深さdを、絶縁板の両面に形成された導体層厚みtで割った値が0.3以上であることをいう。0.5以上がさらに好ましく、1.1以上が最も好ましい。この値が大きいくほど、大きなずれ幅に対しても欠陥が生じにくく好ましいが、2以上ではそれ以上の効果の増加は認められず、またエッチング後の硬化レジスト層の剥離時間が長くなって生産性が低下する。0.3より小さいと従来のテンティング法との有意な差が無くなる。

【0039】本発明の、小径スルーホールを持つプリント配線板の製造方法についてさらに詳細に述べる。

(1) 貫通孔全内壁及び両面に金属導体層を有する金属被覆絶縁板の両面に、支持体および該支持体の一方の面に設けた光硬化性樹脂層を有する光硬化性樹脂積層体を積層して、該金属被覆絶縁板の各貫通孔の両端開口部を含む両面を光硬化性樹脂層の一方の面であって該支持層の反対側に位置する方の面でカバーし、

(2) 該光硬化性樹脂層は、(a) 90℃において $10^4 \sim 5 \times 10^5$ ポイズの粘度、(b) 30~150 μm の厚さ、および(c) 波長365 nmの紫外線に対して20%以上40%未満の紫外線透過率を有しており、

【0040】(3) 該光硬化性樹脂積層体の金属被覆絶縁板の両面への積層は加圧下あるいは減圧下で行ない、それにより光硬化性樹脂層の該支持層の反対側に位置する部分を各貫通孔の開口部の内周縁の内側に部分的に埋め込み、貫通孔の内周縁から貫通孔内壁に沿って該内壁面上に延びる光硬化性樹脂層の埋め込み深さを、該深さの金属被覆絶縁板の各面の金属導体層の厚さに対して0.3以上とし、

(4) 該金属被覆絶縁板の各面上の光硬化性樹脂層を所定の透過性パターンマスクを通して紫外線露光して各貫通孔の開口部をカバーする光硬化した樹脂潜像を形成し、

(5) 露光された樹脂像を現像液で現像して硬化樹脂画像を形成し、

(6) エッチングレジストとしての上記硬化樹脂画像以外のところの金属被覆絶縁板の両面上の金属導体層をエッチングする。

【0041】本発明の光硬化性樹脂積層体の基板への積層方法は、従来のテンティング法で使用されているホットロールラミネーターあるいは真空ラミネーターを用いることができるが、貫通孔の内周縁から内壁面に埋め込ませるために、ラミネーターのロール温度、圧力、ラミネート速度等を適切に設定する必要がある。一般的に、より深く光硬化性樹脂層を埋め込ませるためには、ロール温度および圧力を上げ、ラミネート速度を遅くすると

11

効果がある。さらに特開平3-236956公報に開示されているように2段式ホットロールラミネーターを用いるとさらに好ましい。

【0042】露光は、配線として残したい部分および導電性貫通孔の開口部の被覆として残したい部分が透明な高透過性マスクを通し、超高压水銀灯などの紫外線を用いて行われる。現像は、アルカリ水溶液を用いて未露光部を現像除去する。アルカリ水溶液としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水溶液を用いる。最も一般的には0.5~3%の炭酸ナトリウム水溶液が用いられる。

【0043】エッチングは酸性エッチング、アルカリエッチングなど、使用するDFRに適した方法で行うことができる。エッチング後の光硬化レジストの剥離は、現像で用いたアルカリ水溶液よりもさらに強いアルカリ性の水溶液により剥離される。例えば、1~5%の水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムの水溶液を用いる。

【0044】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明の範囲は、実施例に限定されるものではない。以下の実施例中の「部」はすべて「重量部」である。実施例中の諸特性は、次の方法により測定した。

メタクリル酸メチル/メタクリル酸/メタクリル酸ベンジル (重量比が50/25/25) の組成を有し重量平均分子量が7.7万の共重合体の43%メチルエチルケトン溶液 (B-1)

ノナエチレングリコールジアクリレート (M-1) 4.2部
ビス (ペンタエチレングリコールメタクリレート) ノナプロピレングリコール (M-2) 11.2部

無水フタル酸と2-ヒドロキシプロピルアクリレートとの半エステル化物とプロピレンオキシドとの反応物 (M-3: 日本触媒化学社製OE-A200)

2.1部

ベンジルジメチルケタール (I-1) 1.5部

2,4-ジエチルチオキサントン (I-2) 0.1部

p-ジメチルアミノ安息香酸エチル (I-3) 0.9部

マラカイトグリーン (D-1) 0.02部

ロイコクリスタルバイオレット (D-2) 0.2部

トリプロモフェニルスルホン (D-3) 0.25部

メチルエチルケトン (MEK) 16.2部

【0048】上記組成よりなる溶液を熱さ25 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムにバーコーターを用いて均一に塗布し、90℃の乾燥機中に5分間乾燥して、光硬化性樹脂層を形成した。光硬化性樹脂層の厚さは50 μ mであった。この光硬化性樹脂層の90℃における粘度は 2×10^5 ポイズであり、365nmの紫外線透過率は40%であった。光硬化性樹脂層のポリエチレンテレフタレートフィルムを積層していない表面上に30 μ mのポリエチレンフィルムを張り合わせて光硬化性樹脂積層体を得た。

【0049】この光硬化性樹脂積層体のポリエチレンを剥がしながら、光硬化性樹脂層を銅張り積層板に2段式

12

【0045】1) 粘度

島津製作所製フローテスターCFT-500を用いた。

2) 紫外線透過率

島津製作所製UV分光計UV-240で、測定側にポリエチレンテレフタレートフィルムと光硬化性樹脂層の積層体を置き、リファレンス側にポリエチレンテレフタレートフィルムを置き、T%モードにより測定した。

【0046】3) 光硬化性樹脂層の貫通孔内周縁から内壁土への埋め込み深さ (以下、単に「埋め込み深さ」と略記する): 現像後の基板をエポキシ樹脂により包埋硬化し、貫通孔が現れるまで研磨し、光学顕微鏡で基板表面から内壁上に延びた長さdを測定した。(図1)

4) ずれ保持量

エッチング後、光学顕微鏡により、スルーホールを中心とスルーホール上を覆う硬化レジスト画像の中心を通る線上でスルーホール内壁面からスルーホール上を覆う硬化レジスト画像の上面までの長さ (以下、ずれ量と記す) および該スルーホールへのエッチング液のしみ込みを測定し、エッチング液のしみ込みが無いスルーホールのずれ量の最小値をずれ保持量とした。

【0047】

【実施例1】次の組成を有する溶液を調製した。

ホットロールラミネーター (旭化成工業製「AL-700」) により120/160℃でラミネートした。内径が4cmのエアシリンダーを用い加圧し、エアシリンダーにかえたエア圧力は6.8kg/cm² ゲージとし、ラミネート速度は1.0m/minとした。また、用いた銅張り積層板は厚み1.6mmでありガラス繊維エポキシ基材の両面に18 μ m銅箔を張り合わせ、幅35cm長さ33cmの基板中に直径0.35mmの貫通孔を作り、めっきによりさらに約25 μ mの銅を析出させて両面の導通を図ったものとした。

【0050】光硬化性樹脂層に、直径0.4mmの円状の導通部を貫通孔の位置に合わせて作ったネガフィルム

を通して、超高圧水銀ランプ（オーク製作所製HMW-201KB）により80mJ/cm²で露光した。続いてポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した後、30℃の1%炭酸ナトリウム水溶液を60秒スプレーし、未露光部分を溶解除去した。さらに50℃の塩化第二銅溶液を約115秒スプレーし、レジストの無い部分の銅をエッチングした。

【0051】埋め込み深さは44μmであり、ずれ保持量は20μmだった。同様の方法で、貫通孔の無い銅張り積層板を用い、光硬化性樹脂積層体を基板にラミネートし、27段ステップタブレット（旭化成工業製）および露光部と未露光部が同じ幅のラインパターンを通して、露光した（80mJ/cm²）。現像後、光硬化性樹脂積層体の感度および解像度を見たところ、それぞれ16段および80μmだった。

【0052】

【実施例2～5、比較例1～7】実施例1と同様にし、表1～3に示す組成により実施した結果を同じく表1～3に示す。なお、表中に示す組成の略号は、実施例1と以下に示すものである。

B-2：メタクリル酸メチル／メタクリル酸／メタクリル酸ベンジル（重量比が50／25／25）の組成を有し重量平均分子量が6万である共重合体の33%メチルエチルケトン溶液

B-3：メタクリル酸メチル／メタクリル酸／アクリル酸n-ブチル（重量比が65／27／8）の組成を有し重量平均分子量が8万である共重合体の34%メチルエチルケトン溶液

B-4：メタクリル酸メチル／メタクリル酸／アクリル酸n-ブチル（重量比が65／27／8）の組成を有し重量平均分子量が12万である共重合体の29%メチルエチルケトン溶液

M-4：ヘキサメチレンジイソシアネートとオリゴプロピレングリコールモノメタクリレートとのウレタン反応物

M-5：ビス（トリエチレングリコールメタクリレート）ノナプロピレングリコール

M-6：テトラプロピレングリコールジアクリレート

M-7：4-ノルマルオクチルフェノキシペンタプロピレングリコールアクリレート

I-4：2-（o-クロロフェニル）-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体等のビイミダゾール化合物

I-5：2-クロロチオキサントン

20 I-6：ミヒラースゲトン

I-7：ベンゾフェノン

【0053】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
組成 ()内は 重量部	B-1(67) M-1(4.2) M-2(11.2) M-3(2.1) I-1(1.5) I-2(0.15) I-3(0.9) D-1(0.02) D-2(0.2) D-3(0.25) MEK(16.2)	B-2(67) M-1(4.2) M-2(11.2) M-3(2.1) I-1(2.5) I-2(1) I-4(0.25) I-5(0.25) D-1(0.02) D-2(0.2) D-3(0.25)	B-3(47) M-4(13) M-5(11) M-6(8) M-7(8) I-1(3) I-2(0.4) I-3(3) D-1(0.04) D-2(0.4) MEK(10.4)	B-1(67) M-1(4.2) M-2(11.2) M-3(2.1) I-1(2.5) I-2(0.2) I-3(0.9) I-4(0.5) D-1(0.02) D-2(0.2) D-3(0.25) MEK(16.2)	B-1(67) M-1(4.2) M-2(11.2) M-3(2.1) I-1(1.5) I-2(0.1) I-3(0.9) D-1(0.02) D-2(0.2) D-3(0.25) MEK(16.2)
露光（ボイス） 30℃	2×10 ⁵	1×10 ⁵	8×10 ⁴	1×10 ⁵	2×10 ⁵
露光（μm）	50	50	50	40	80
UV透過率 （365nm）	38	26	31	39	28
感度 （80mJ/cm ² 旭化成27段ス テップタブレッ ト）	16	18	17	19	16
解像度 （ステップタブ レット15～16 段の露光量）	70	70	70	70	80
埋め込み深さ （μ）（μm）	70	70	90	55	90
ステップタブレ ット15～16段 の露光量での ずれ保持量 （μ）（μm）	50	35	40	40	40

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
塩化 () 内は 重量部	B-1(67) M-1(4.2) M-2(11.2) M-3(2.1) I-1(1.5) I-3(0.5) D-1(0.02) D-2(0.2) D-3(0.25) MEK(16.2)	B-2(87) M-1(4.2) M-2(11.2) M-3(2.1) I-1(2.5) I-3(1) D-1(0.02) D-2(0.2) D-3(0.25)	B-3(147) M-4(13) M-5(11) M-6(8) M-7(8) I-1(5) I-3(0.5) I-6(0.03) D-1(0.04) D-2(0.4) MEK(10.4)	B-1(123) M-3(10) M-4(15) M-5(15) I-4(3) I-6(0.1) D-1(0.04) D-2(1) MEK(32.4)	B-3(86) M-1(5) M-3(4) M-4(13) I-6(3) I-7(0.07) D-1(0.02) D-2(0.5) D-3(0.25) MEK(5.4)
総量 (ポリス 単位)	2×10^5	1×10^5	8×10^4	1×10^5	2×10^5
膜厚 (μm)	50	50	50	50	50
UV透過率 (265nm)	76	55	42	18	8
密度 (80mJ/cm ² 硬化後17秒ス テップタプレッ ト)	5	8	13	12	18
耐食性 (ステップタプ レット15~16 秒の耐食性)	120	100	80	70	80
膜の公称厚さ (d) (μm)	70	85	70	60	70
ステップタプレ ット15~16秒 の露光量での ずれ保持量 (f) (μm)	60	80	50	ずれ保持不可能	ずれ保持不可能

【0055】

【表3】

	比較例 6	比較例 7
組成 () 内は 重量部	B-3(147) M-4(13) M-5(11) M-6(8) M-7(8) I-1(3) I-2(0.4) I-3(3) D-1(0.04) D-2(0.4) MEK(10.4)	B-1(67) M-1(4.2) M-2(11.2) M-3(2.1) I-1(1.5) I-3(0.9) D-1(0.02) D-2(0.2) D-3(0.25) MEK(16.2)
粘度 (ポイズ) 90℃	8×10^4	2×10^5
膜厚 (μm)	25	170
UV透過率 (365nm)	25	39
照度 (80mJ/cm ²) 焼成後27段ス テップタプレッ ト)	18	3
解像度 (ステップタプレ ット15~16段 の露光量)	60	150
埋め込み深さ (d) (μm)	15	85
ステップタプレ ット15~16段の 露光量での ずれ保持量 (f) (μm)	5	15

【0056】

【発明の効果】本発明の光硬化性樹脂積層体は、マスクと貫通孔の位置がずれた場合でも良好なテンディング膜を形成し、エッチング液の貫通孔内への入り込みを防ぎ、かつ感度および解像度が良いため、近年の小径スルーホールを利用した高密度プリント配線板の製造に有利に利用できる。

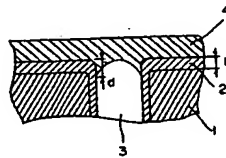
【図面の簡単な説明】

【図1】貫通孔の内周縁部から内壁土に樹脂層が形成された状態を示す概略拡大断面図である。

【符号の説明】

- 1 絶縁板
- 2 絶縁板の両面に形成された導体層
- 3 貫通孔
- 4 絶縁板の両面に積層された光硬化性樹脂層

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成6年4月21日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】式(2)で示される化合物の添加量は0.1~10重量%の範囲から選ばれる。さらに好ましい範囲は0.5~6重量%である。式(2)で示される化合

物の具体例としては、p-ジメチルアミノ安息香酸、p-ジエチルアミノ安息香酸及びp-ジイソプロピルアミノ安息香酸及びこれらと下記のアルコールのエステル化合物があげられる。アルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール等を挙

げることができる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正内容】

【0047】

【実施例1】次の組成を有する溶液を調製した。

メタクリル酸メチル／メタクリル酸／メタクリル酸ベンジル（重量比が50／25／25）の組成を有し重量平均分子量が7.7万の共重合体の43%メチルエチルケトン溶液（B-1） 67部

ノナエチレングリコールジアクリレート（M-1） 4.2部

ビス（ペンタエチレングリコールメタクリレート）ノニプロピレングリコール（M-2） 11.2部

無水フタル酸と2-ヒドロキシプロピルアクリレートとの半エステル化物とプロピレンオキシドとの反応物（M-3：日本触媒化学社製OE-A200）

2.1部

ベンジルジメチルケタール（I-1） 1.5部

2,4-ジエチルチオキサントン（I-2） 0.15部

p-ジメチルアミノ安息香酸エチル（I-3） 0.9部

マラカイトグリーン（D-1） 0.02部

ロイコクリスタルバイオレット（D-2） 0.2部

トリプロモフェニルスルホン（D-3） 0.25部

メチルエチルケトン（MEK） 16.2部

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正内容】

【0048】上記組成よりなる溶液を厚さ25μmのポリエチレンテレフタレートフィルムにバーコーターを用いて均一に塗布し、90℃の乾燥機中で5分間乾燥して、光硬化性樹脂層を形成した。光硬化性樹脂層の厚さは50μmであった。この光硬化性樹脂層の90℃における粘度は 2×10^5 ポイズであり、365nmの紫外線透過率は38%であった。光硬化性樹脂層のポリエチレンテレフタレートフィルムを積層していない表面上に30μmのポリエチレンフィルムを張り合わせて光硬化

性樹脂積層体を得た。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正内容】

【0051】埋め込み深さは70μmであり、ずれ保持量は50μmだった。同様の方法で、貫通孔の無い銅張り積層板を用い、光硬化性樹脂積層体を基板にラミネートし、27段ステップタブレット（旭化成工業製）および露光部と未露光部が同じ幅のラインパターンを通して、露光した（80mJ/cm²）。現像後、光硬化性樹脂積層体の感度および解像度を見たところ、それぞれ16段および70μmだった。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

H05K 3/06

3/42

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

E

H

A 7511-4E

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.